

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-166646

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl.

C07C 39/15
C07C 39/367
C07C 41/18
C07C 43/23

(21)Application number : 04-345524

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 01.12.1992

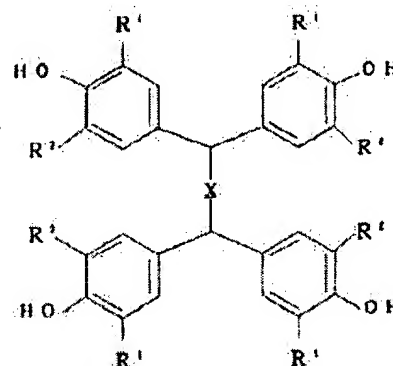
(72)Inventor : SUZUKI HIROYUKI
ICHIKAWA TAKAKO

(54) NEW CLATHRATE COMPOUND AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a clathrate compound capable of including a wide variety of organic compounds and useful in the technological fields of selective separation, chemical stabilization, involatilization, pulverization, etc., by using a tetrakisphenol compound as a host compound.

CONSTITUTION: The objective clathrate compound is produced by using a compound of formula [X is (CH₂)_n (n is 0-3); R₁ and R₂ are H, lower alkyl, (substituted)phenyl, halogen or lower alkyl excluding the case that (n) is 0 and both R₁ and R₂ are H], e.g. 1,1,2,2-tetrakis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane as a host compound. The objective new clathrate compound can be produced in extremely high efficiency by directly adding the compound of formula to an organic compound to be used as a guest and reacting with each other when the guest compound is liquid or by directly reacting the compound of formula with a guest compound in solid phase when the guest compound is solid.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166646

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 39/15		8930-4H		
39/367		8930-4H		
41/18				
43/23	C 7419-4H			

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平4-345524	(71)出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)12 月 1 日	(72)発明者	鈴木 啓之 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内
		(72)発明者	市川 多加子 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達 株式会社機能製品研究所内
		(74)代理人	弁理士 東海 裕作 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 新規包接化合物及びその製造方法

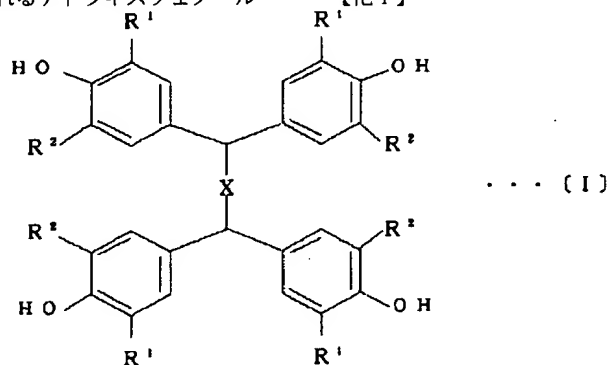
(57)【要約】

【目的】テトラキスフェノール類をホストとする新規な包接化合物を提供する。

【構成】一般式〔I〕で示されるテトラキスフェノール

類をホストとして、種々の有機化合物をゲストとする包接化合物が、無溶媒、場合によっては溶媒希釈下に反応させることにより、容易かつ効率よく得られる。

【化1】



(式中、Xは (C H₂)_nを表し、nは、0～3の整数を示し、R¹、R² は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基を示す。)

【効果】テトラキスフェノール類をホストとすることに

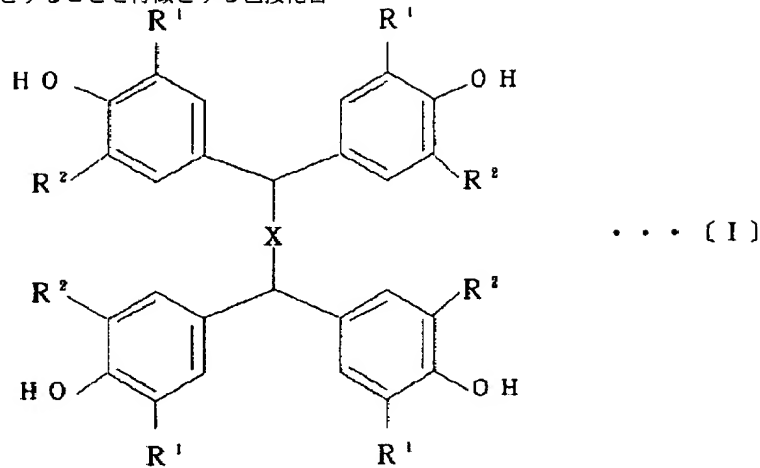
より、広範囲な有機化合物が包接でき、選択分離、化学的安定化、不揮発性化、粉末化などの技術分野において有用な包接化合物および包接化の技術が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式〔I〕で示されるテトラキスフェノールを宿主化合物とすることを特徴とする包接化合物。

物。

【化 1】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、 R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。但し、nが0で、 R^1 、 R^2 がともに水素原子である場合を除く。)

【請求項 2】テトラキスフェノールの宿主化合物とゲスト有機化合物とを反応してなることを特徴とする請求項 1 記載の包接化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規包接化合物に係り、更に詳しくはテトラキスフェノールを宿主化合物とする包接化合物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】包接化合物は、宿主分子の作る空洞内にゲスト分子が入り込んだ構造を有する化合物であり、近年、選択分離、化学的安定化、不揮発化、粉末化などの技術分野における応用が期待されている。従来の包接化合物としては、例えば、特開昭 61-53201 号公報には、1, 1, 6, 6-テトラフェニル-2, 4-ヘキサジーン-1, 6-ジオール又は 1, 1-ジ(2, 4-ジメチルフェニル)-2-プロピン-1-オールを、特開昭 62-22701 号公報には、1, 1-ビス-2-ナフトールをそれぞれ宿主として、5-クロロ-2-メチル-4-イソシアゾリン-3-オン(CMI)等をゲストとするもの等が知られている。また、テトラキスフェノール類を宿主とする包接化合物は、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを宿主とするもの以外は、いまだ知られていない(Tetrahedron Letters, 33(42), 6319(1992), 参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、選択分離、

化学的安定化、不揮発化、粉末化などの技術分野において有用である、テトラキスフェノール類を宿主とする新規な包接化合物を提供することを目的とする。また同時に従来の包接化合物の製造方法における以下のような製造上の諸問題点、

1) 溶媒の種類によっては、包接化合物を生成しないか又はゲスト分子を包接せずに溶媒を包接し、溶媒が包接した化合物が得られる。

2) 包接化合物を生成する溶媒であっても、ゲスト分子の包接化合物を析出させるためには、温度、宿主/ゲスト仕込み比及び濃度、攪拌等の条件が限定されるため、包接化合物の合成、単離条件設定が難しい。

3) ホスト化合物ベースでの回収率が 100%とはならない。

を解決し、簡単でかつ効率的な包接化合物の製造方法をも提供することを目的とする。

【0004】

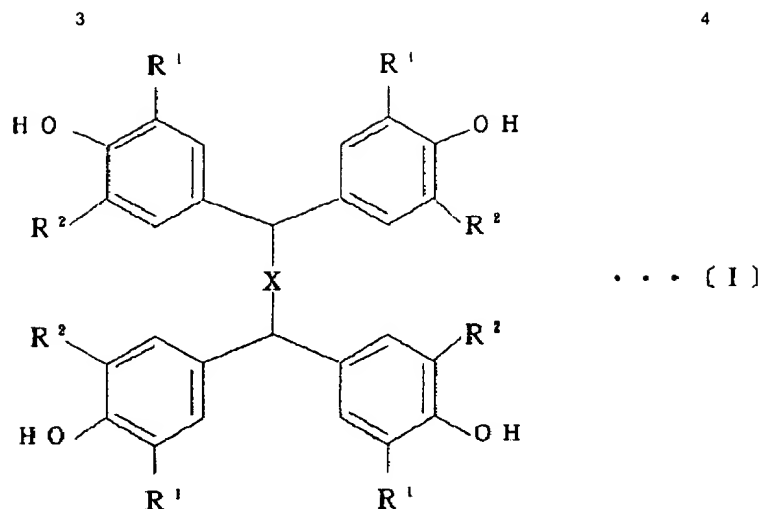
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定のテトラキスフェノール類の宿主化合物を、ゲスト化合物が液体の場合には、ゲストとする有機化合物中に直接加えて反応させることにより、ゲスト化合物が固体の場合にはゲスト化合物の含有液中に入れて反応させることにより、若しくは固体であるゲスト化合物と直接に固相反応させることにより、新規な包接化合物が極めて効率よく生成することを見出し、本発明を完成した。

【0005】以下本発明を詳細に説明する。

(宿主化合物) 本発明において用いるテトラキスフェノールの宿主化合物とは、一般式〔I〕で表される化合物である。

【0006】

【化 2】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、 R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。但し、nが0で、 R^1 、 R^2 がともに水素原子である場合を除く。)

【0007】一般式〔I〕中の R^1 、 R^2 は、互いに同一又は相異なってもよく、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の低級アルキル基、ハロゲン原子や低級アルキル基等で置換されていてもよいフェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基等の低級アルコキシ基等を挙げることができる。

【0008】本発明で使用されるテトラキスフェノールとしては、一般式〔I〕で表される化合物であれば特に限定されないが、具体的な例として、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-5-メチル-4-ヒ

ドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-ブロモ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メトキシ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-5-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-5-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル}エタン、1, 1, 3, 3-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス

(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(3, 5-ジシクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン等が挙げられる。

【0009】(ゲスト化合物)本発明において用いるゲスト有機化合物としては、前記テトラキスフェノールを宿主化合物とする包接化合物を形成し得るものであれば良く特に制限されない。 具体的な例としては、メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、シネオール、ヒノキチオール、メントール、テルピネオール、ボルネオール、ノポール、シトラール、シトロネロール、シトロネラール、ゲラニオール、リナロール、ジメチルオクタノール等の天然精油類、キンモクセイ、ジャスミン、

レモン等の合成香料類、ピリジン、ピロール、イミダゾール、ピラジン、ピラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、チアゾール、ピロリジン、イミダゾリン、ピロリン、オキサゾール、ピペリン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン等の単環式含窒素複素環化合物等を例示することができる。

【0010】本発明の化合物は、前記ゲスト有機化合物若しくはゲスト有機化合物を含有する溶液と宿主化合物であるテトラキスフェノールとを、常温〜100℃で数分間〜数時間攪拌して反応させることにより、ゲスト有機化合物が宿主化合物に容易に包接され、新規包接化合物として得ることができる。

【0011】該包接化合物は、減圧下で加熱すると容易にゲスト化合物を放出すること、更に宿主化合物は水を包接しないことから、その性質を利用して水とこれらゲスト化合物の混合物からの分離回収に利用することができる。

【0012】

【作用】本発明によって、ゲスト有機化合物が液体の場合にはゲスト化合物と粉末宿主化合物とを直接反応することにより、有機化合物をゲスト分子とする包接化合物が高選択率及び高収率で生成される。

【0013】また、ゲスト有機化合物が固体の場合にはゲスト化合物の溶液若しくはその固体と粉末宿主化合物とを反応することにより、有機化合物をゲスト分子とする包接化合物が高選択率及び高収率で生成される。

【0014】本発明の包接化合物は、宿主化合物の作る空洞内にゲスト分子が入り込むことにより生成する。従って、どの化合物がゲストとして取り込まれやすいか否かは、ゲスト分子の大きさ、立体、極性、溶解度などに支配される。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何等制限されるものではない。

(合成例-1) 宿主化合物の合成

(1-1) 1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンの合成

300mlフラスコにグリオキサール40%水溶液14.5gと2, 6-キシロール54.9gを仕込み、攪拌しながら濃硫酸/磷酸(3/1, v/v)100mlを、滴下温度0-2℃で2時間かけて滴下した。次いで、液温0℃で4時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、反応液を600mlの氷水に注ぎ込み、70℃まで加温し析出した固体を濾取した。この固体をジオキサンで再結晶し、100℃で真空乾燥し、白色粉末15.0g(収率29.4%)を得た。この粉末が、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンであることをIRおよびNMRスペクトルで

確認した。各々の測定チャートを図1および図2に示す。

【0016】(1-2) 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンの合成
300mlフラスコにグリオキザール40%水溶液14.5gとオークレゾール51.8gを仕込み、攪拌しながら濃硫酸/磷酸(3/1, v/v)100mlを、滴下温度0-2℃で2時間かけて滴下した。次いで、液温0℃で2時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、反応液を600mlの氷水に注ぎ込み、70℃まで加温し析出した固体を濾取した。この固体をジオキサンで再結晶し、100℃で真空乾燥し、白色粉末17.0g(収率37.4%)を得た。この粉末が、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンであることをIRおよびNMRスペクトルで確認した。各々の測定チャートを図3および図4に示す。

【0017】(1-3) 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタンの合成
300mlフラスコにグリオキザール40%水溶液14.5gと2-クロロフェノール56.6gを仕込み、攪拌しながら濃硫酸/磷酸(3/1, v/v)100mlを、滴下温度0-2℃で2時間かけて滴下した。次いで、液温0℃で4時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、反応液を600mlの氷水に注ぎ込み、次いで食塩100gを加え、エーテル(100ml×3回)で反応物を抽出した。エーテル層に無水硫酸ナトリウムを加え脱水した後、エーテルおよび未反応の2-クロロフェノールを減圧留去した後、残留物をジオキサンで再結晶し、100℃で真空乾燥して、白色粉末7.5g(収率14.0%)を得た。この粉末が、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタンであることをIRおよびNMRスペクトルで確認した。各々の測定チャートを図5および図6に示す。

【0018】(1-4) 1, 1, 2, 2-テトラキス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)エタンの合成
300mlフラスコにグリオキザール40%水溶液10.9gと2-ブromoフェノール57.1gを仕込み、攪拌しながら濃硫酸/磷酸(3/1, v/v)70mlを、滴下温度0-2℃で1.5時間かけて滴下した。次いで、液温0℃で5時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、反応液を500mlの氷水に注ぎ込み、次いで食塩80gを加え、エーテル(100ml×3回)で反応物を抽出した。エーテル層に無水硫酸ナトリウムを加え脱水した後、エーテルおよび未反応の2-ブromoフェノールを減圧留去した後、残留物をジオキサンで再結晶して、100℃で真空乾燥し、白色粉末3.1g(収率5.8%)を得た。この粉末が、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)エタンであることをIRおよびNMRスペクトルで確認した。各々の測定チャートを図7および図8に示す。

【0019】(1-5) 1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンの合成

300mlフラスコにグルタルアルデヒド50%水溶液20.0gとフェノール45.1gを仕込み、攪拌しながら濃硫酸/磷酸(3/1, v/v)200mlを、滴下温度0-2℃で2時間かけて滴下した。次いで、液温0℃で1.5時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、反応液を600mlの氷水に注ぎ込み、70℃まで加温し析出した固体を濾取した。この固体をジオキサンで再結晶し、100℃で真空乾燥して、白色粉末11.9g(収率27.9%)を得た。この粉末が、1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンであることをIRおよびNMRスペクトルで確認した。各々の測定チャートを図9および図10に示す。

【0020】(1-6) 1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンの合成

300mlフラスコにスクシナルデヒドナトリウムビスルファイト25.0gとフェノール38.3g、酢酸50mlを仕込み、攪拌しながら濃硫酸/磷酸(3/1, v/v)100mlを、滴下温度0-2℃で2時間かけて滴下した。次いで、液温0℃で4時間攪拌し反応を終了した。反応終了後、反応液を600mlの氷水に注ぎ込み、70℃まで加温し析出した固体を濾取した。この固体をジオキサンで再結晶し、100℃で真空乾燥して、白色粉末7.0g(収率18.1%)を得た。この粉末が、1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンであることをIRおよびNMRスペクトルで確認した。各々の測定チャートを図11および図12に示す。

【0021】(実施例-1) 包接化合物の製造(1)

ホスト化合物として、合成例1-1~1-6で得たテトラキスフェノールを用いて、ゲスト化合物がメタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトニトリル、アセトン、THF、1, 4-ジオキサン、ベンズアルデヒド、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ベンゼンの包接化合物を製造した。包接化合物の製造は、ホスト化合物2.5mmolを、ゲスト化合物10ml中に加え、25~100℃で1~300分攪拌した後、直ちに濾過し、濾液を室温で1~48時間放置して結晶を析出させた。この析出物を濾別した後、室温で真空乾燥し、本発明の包接化合物を得た。なお、包接化合物の確認は、TG-DTA測定およびIRスペクトルにより行った。本実施例の包接化合物製造条件および包接化合物のTG-DTA測定より求めたゲスト/ホストmol比、ゲスト化合物の再放出温度を表1に纏めて示す。また、IRスペクトルを図13~16に示す。

【0022】(実施例-2) 包接化合物の製造(2)

ホスト化合物として、合成例1-2で得た、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンを用いて、ゲスト化合物がシネオー

ルの包接化合物を製造した。包接化合物の製造は、80℃に加温したメタノール5mlにホスト化合物1mmolを加え完全に溶解するまで攪拌した後、シネオール4mmolを加え、80℃で5分間攪拌した後、直ちに濾過し、濾液を室温で24時間放置して結晶を析出させた。この析出物を濾別した後、室温で真空乾燥し、本発明の包接化合物を得た。なお、包接化合物の確認は、TG-DTA測定により行った。本実施例の包接化合物製造条件および包接化合物のTG-DTA測定より求めたゲスト/ホストmol比、ゲスト化合物の再放出温度を表2に、IRスペクトルを図17に示す。

【0023】（実施例-3）包接化合物の製造（3）
ホスト化合物として、合成例1-2で得た1, 1, 2, 2-テトラキス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）エタンを用いて、ゲスト化合物がヒノキチオール、チモール、メントール、シトラール、オイゲノール、カ

表 1.

ルボン、ゲラニオール、シネオール、メントン、ボルネオールの包接化合物を製造した。包接化合物の製造は、60℃に加温したメタノール5mlにホスト化合物1mmolを加え完全に溶解するまで攪拌した後、ゲスト化合物4mmolを加え、60℃で5分間攪拌した後、直ちに濾過し、濾液を室温で24時間放置して結晶を析出させた。この析出物を濾別した後、室温で真空乾燥し、本発明の包接化合物を得た。なお、包接化合物の確認は、TG-DTA測定により行った。本実施例の包接化合物製造条件および包接化合物のTG-DTA測定より求めたゲスト/ホストmol比、ゲスト化合物の再放出温度を表3に纏めて示す。また、IRスペクトルを図18に示す。

【0024】

【表101】

No.	ホスト	ゲスト化合物	製 造 条 件		
			攪拌温度℃	攪拌時間 min	放置時間Hr
1	1-1	1, 4-ジオキサン	80	5	24
2	"	ベンズアルデヒド	100	10	24
3	"	ベンゼン	50	10	24
4	1-2	メタノール	50	5	24
5	"	エタノール	60	5	24
6	"	2-プロパノール	25	300	1
7	"	アセトニトリル	60	5	24
8	"	アセトン	50	5	24
9	"	THF	50	5	24
10	"	1, 4-ジオキサン	80	10	24
11	"	ジエチルアミン	50	1	24
12	"	トリエチルアミン	70	1	24
13	"	ピリジン	80	10	24
14	"	ベンゼン	70	5	21
15	1-3	アセトニトリル	60	5	48
16	"	アセトン	50	5	24
17	"	THF	50	5	24
18	"	ピリジン	80	10	24
19	1-4	1, 4-ジオキサン	80	10	24
20	1-5	2-プロパノール	70	5	48
21	"	アセトニトリル	60	5	48
22	"	THF	50	5	48
23	"	1, 4-ジオキサン	80	10	48
24	1-6	THF	50	5	48
25	"	1, 4-ジオキサン	80	10	48

【0025】

【表102】

表 1 (続き)

No.	ホスト	ゲスト化合物	TG-DTA 測定結果		
			ゲスト/ホスト mol 比	ゲスト沸点℃	再放出温度℃
1	1-1	1, 4-ジオキサン	0. 5	101. 3	133. 8
2	"	ベンズアルデヒド	1. 9	178. 0	84. 5
3	"	ベンゼン	1. 0	80. 0	92. 7
4	1-2	メタノール	2. 3	64. 5	90. 5
5	"	エタノール	2. 0	78. 3	93. 3
6	"	2-プロパノール	1. 9	82. 4	97. 1
7	"	アセトニトリル	2. 3	82. 0	53. 9
8	"	アセトン	1. 8	56. 2	100. 1
9	"	THF	2. 3	67. 0	75. 0
10	"	1, 4-ジオキサン	0. 7	101. 3	96. 1
11	"	ジエチルアミン	1. 8	55. 0	89. 8
12	"	トリエチルアミン	2. 0	88. 8	108. 3
13	"	ピリジン	4. 6	115. 0	54. 6
14	"	ベンゼン	2. 0	80. 0	136. 1
15	1-3	アセトニトリル	2. 5	82. 0	60. 4
16	"	アセトン	3. 5	56. 2	56. 9
17	"	THF	3. 8	67. 0	73. 4
18	"	ピリジン	3. 4	115. 0	73. 4
19	1-4	1, 4-ジオキサン	2. 9	101. 3	101. 9
20	1-5	2-プロパノール	2. 4	82. 4	97. 3
21	"	アセトニトリル	2. 1	82. 0	82. 8
22	"	THF	2. 2	67. 0	55. 6
23	"	1, 4-ジオキサン	2. 0	101. 3	104. 3
24	1-6	THF	1. 9	67. 0	87. 1
25	"	1, 4-ジオキサン	1. 6	101. 3	90. 6

【0026】

30 【表2】

表 2.

No.	ホスト	ゲスト化合物	TG-DTA 測定結果		
			ゲスト/ホスト mol 比	ゲスト沸点℃	再放出温度℃
47	1-1	シネオール	2. 0	170	75. 8

【0027】

【表3】

表 3

No.	ホスト	ゲスト化合物	TG-DTA 測定結果		
			ゲスト/ホスト mol 比	ゲスト沸点℃	再放出温度℃
48	1-2	ヒノキチオール	2. 1	141	71. 1
49	"	チモール	0. 8	233	78. 9
50	"	メントール	0. 6	215	47. 9
51	"	シトラール	0. 9	228	111. 4
52	"	オイゲノール	0. 3	253	70. 5
53	"	カルボン	2. 0	231	110. 8
54	"	ゲラニオール	1. 0	230	89. 3
55	"	シネオール	3. 1	170	63. 4
56	"	メントン	2. 0	207	86. 5
57	"	ボルネオール	1. 2	214	63. 0

【0028】前記方法によって得られた各試料は、TG-DTA測定の結果から、包接体であることが確認された。

【0029】

【発明の効果】本発明のテトラキスフェノールを宿主化合物とした新規包接化合物は以下の特徴を有する。

1) 種々の有機化合物がゲスト化合物として極めて容易に包接される。特に、従来知られていた1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンがホストの場合には包接できなかった芳香族炭化水素、例えばベンゼン等も包接可能である。

2) 常温付近に沸点を有する化合物を包接することにより、揮発の制御が可能となる。

3) 水に混入している有機化合物を、選択的に包接体として回収することが可能になる。

4) 蒸留等で分離不可能な、同一沸点を有する有機化合物の混合液から、目的とする化合物を選択的に包接体として分離回収することができる。

5) ゲスト分子として取り込んだ化合物を、加熱により簡単に分離回収することができる。

6) 包接体は常温で固体であるため、打錠成型も可能であり極めて取扱いが容易である。

従って、本発明は、幅広い範囲の有機化合物を包接化した包接化合物に関し、かつ取扱いの容易な新規包接化合物及びその製造方法を提供するものであり、その産業上における意義は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1-1で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンのIRスペクトル(KBr)図である。

【図2】合成例1-1で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンの¹H-NMRスペクトル図である(d⁶-Acetone, TMS)。

【図3】合成例1-2で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンのIRスペクトル(KBr)図である。

【図4】合成例1-2で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンの¹H-NMRスペクトル図である(d-MeOH, TMS)。

【図5】合成例1-3で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタンのIRスペクトル(KBr)図である。

【図6】合成例1-3で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタンの¹H-NMRスペクトル図である(d-MeOH, TMS)。

【図7】合成例1-4で得られた1, 1, 2, 2-テト

ラキス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタンのIRスペクトル図(KBr)図である。

【図8】合成例1-4で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタンの¹H-NMRスペクトル図である(d-MeOH, TMS)。

【図9】合成例1-5で得られた1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンのIRスペクトル図(KBr)図である。

【図10】合成例1-5で得られた1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンの¹H-NMRスペクトル図である(d-MeOH, TMS)。

【図11】合成例1-6で得られた1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンのIRスペクトル図(KBr)図である。

【図12】合成例1-6で得られた1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンの¹H-NMRスペクトル図である(d-MeOH, TMS)。

【図13】実施例1で得られた表1のNo. 7の包接化合物[実施例1-2で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンをホスト化合物として、アセトンをゲスト化合物とする]のIRスペクトル図(KBr)図である。

【図14】実施例1で得られた表1のNo. 13の包接化合物[実施例1-3で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタンをホスト化合物として、アセトニトリルをゲスト化合物とする]のIRスペクトル図(KBr)図である。

【図15】実施例1で得られた表1のNo. 21の包接化合物[実施例1-5で得られた1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンをホスト化合物として、1, 4-ジオキサンをゲスト化合物とする]のIRスペクトル図(KBr)図である。

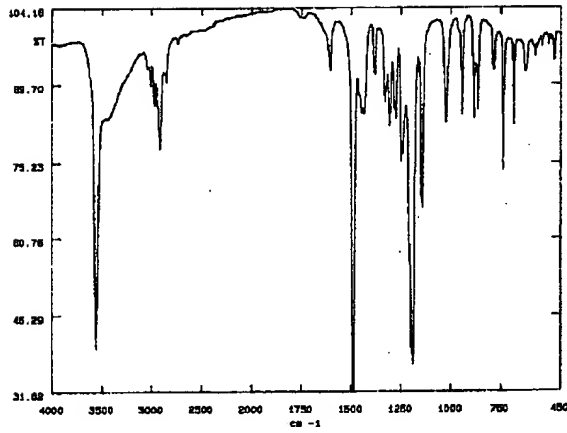
【図16】実施例1で得られた表1のNo. 23の包接化合物[実施例1-6で得られた1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンをホスト化合物として、1, 4-ジオキサンをゲスト化合物とする]のIRスペクトル図(KBr)図である。

【図17】実施例2で得られた表2のNo. 24の包接化合物[実施例1-1で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンをホスト化合物として、シネオールをゲスト化合物とする]のIRスペクトル図(KBr)図である。

【図18】実施例3で得られた表3のNo. 26の包接化合物[実施例1-2で得られた1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンをホスト化合物として、チモールをゲスト化合物とする]のIRスペクトル図(KBr)図である。

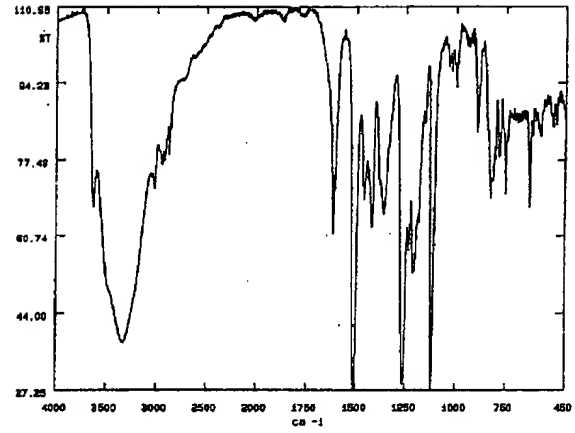
【図1】

図1.



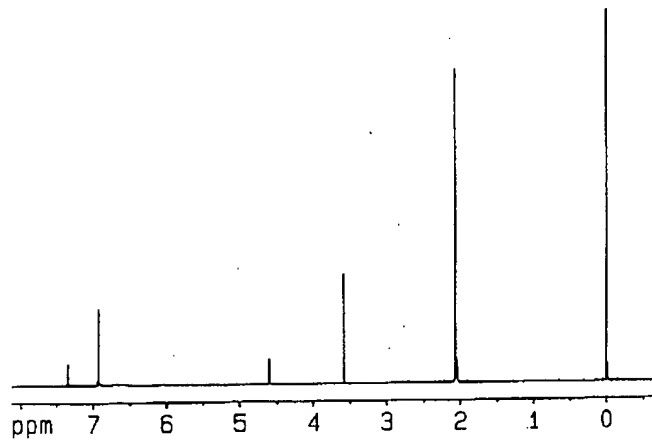
【図3】

図3.



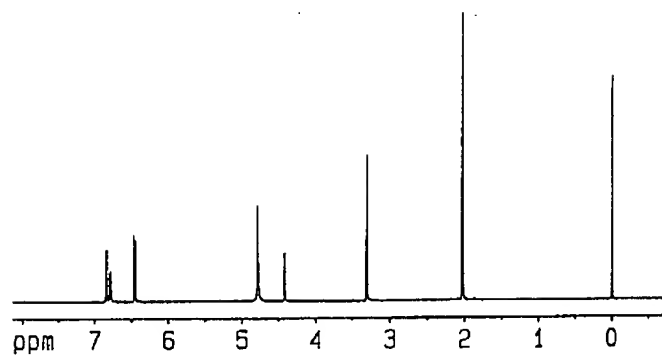
【図2】

図2.



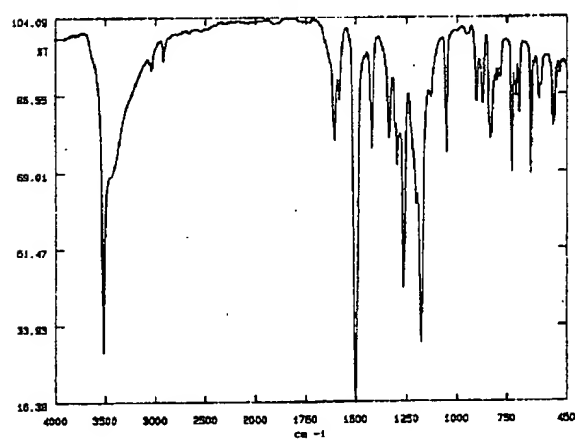
【図4】

図4.



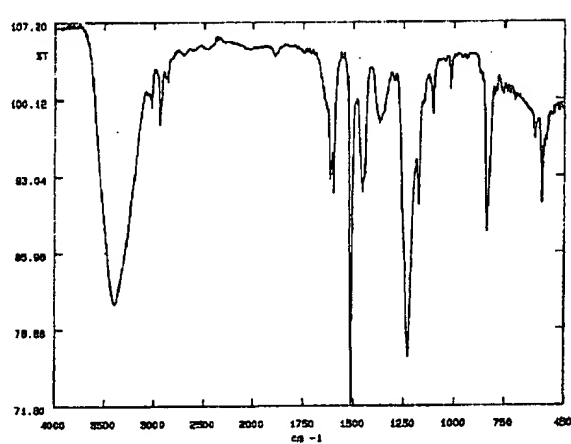
【図5】

図5.



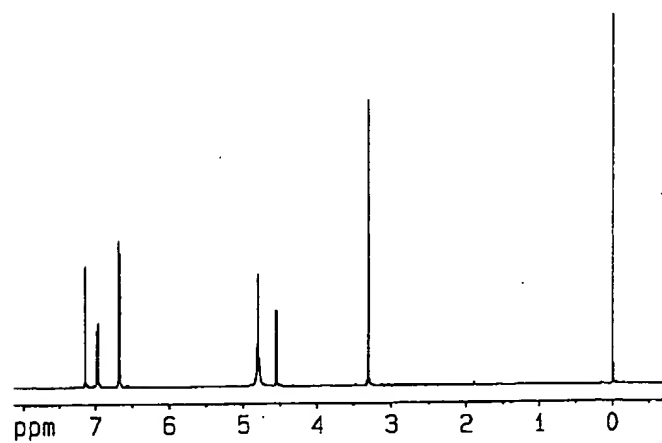
【図9】

図9.



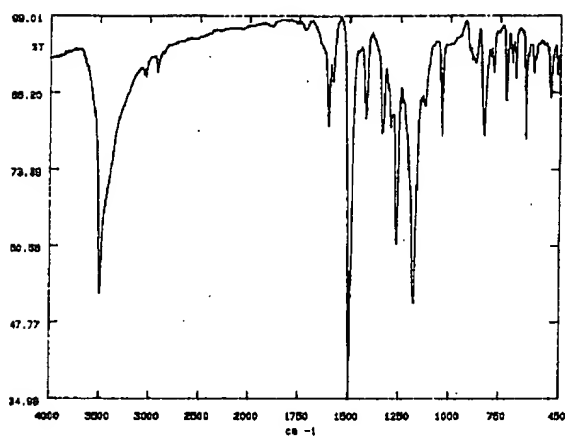
【図6】

図6.



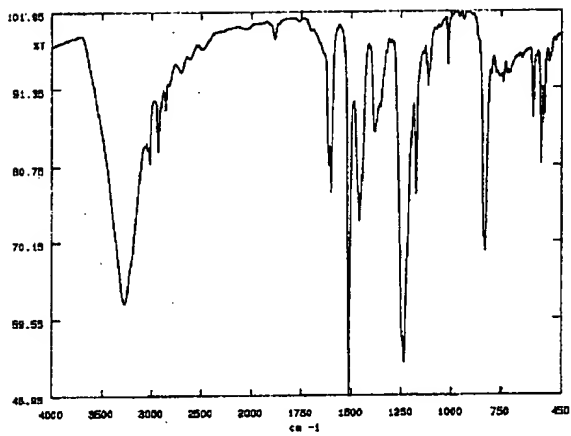
【図7】

図7.



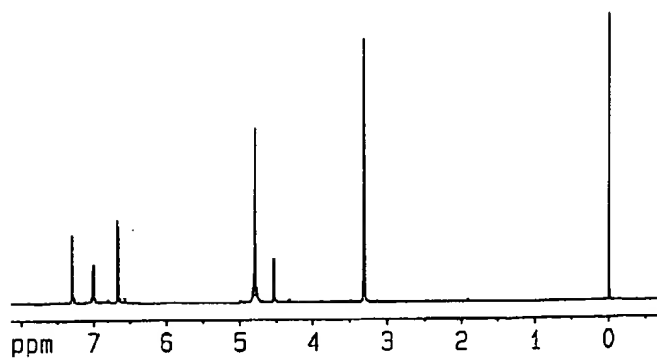
【図11】

図11.



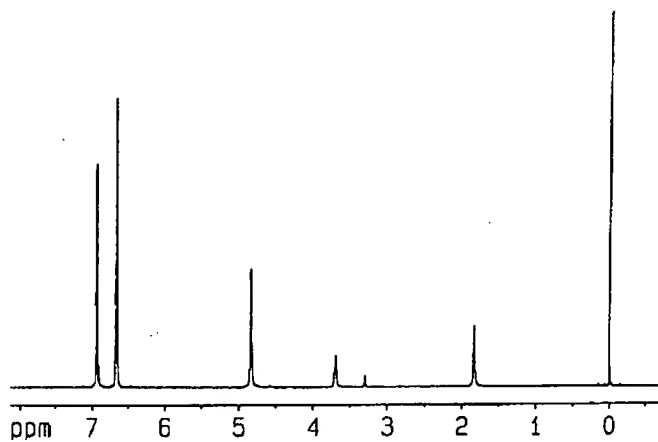
【図8】

図8.



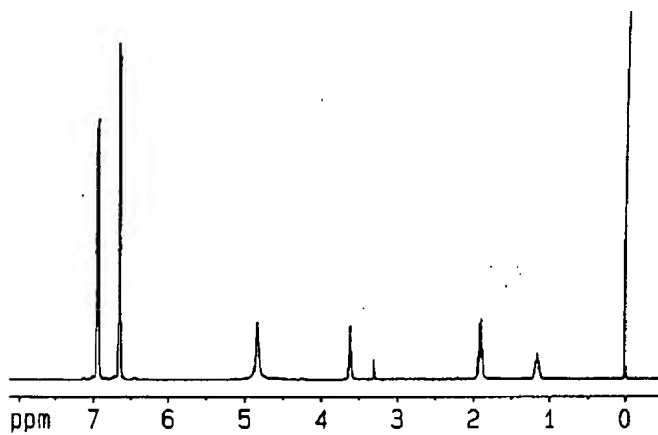
【図10】

図10.



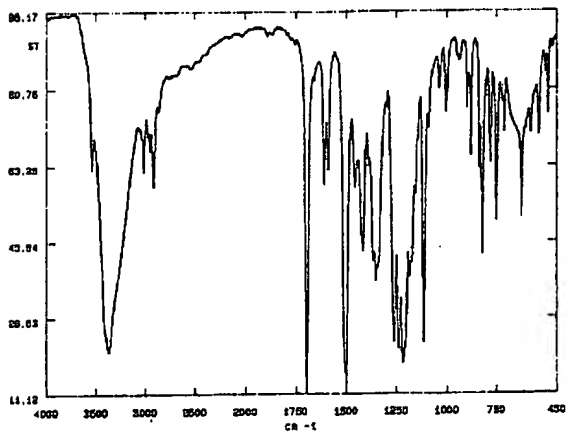
【図12】

図12.



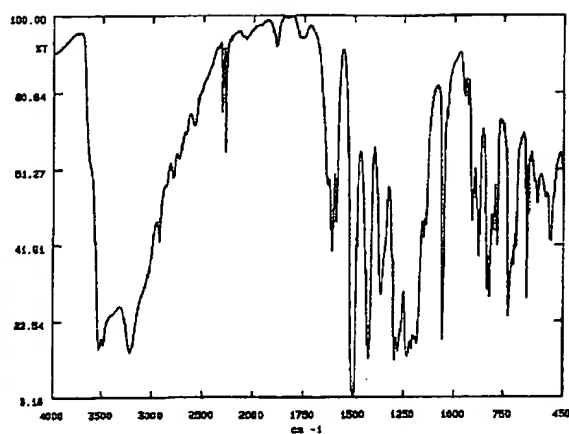
【図13】

図13.



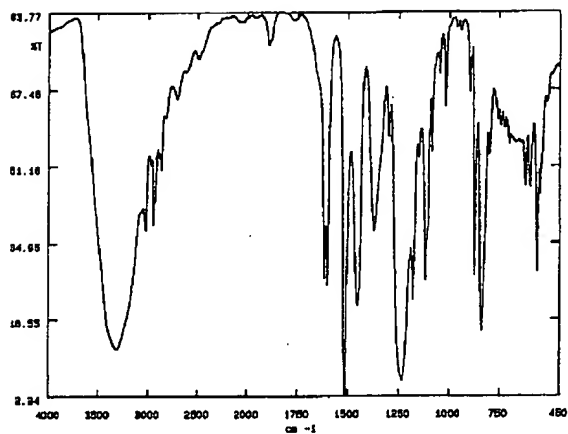
【図14】

図14.



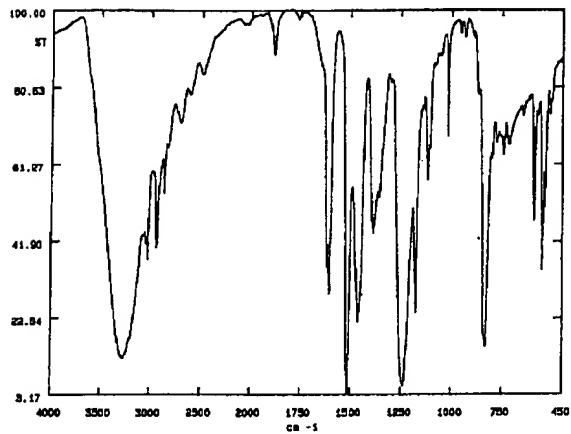
【図15】

図15.



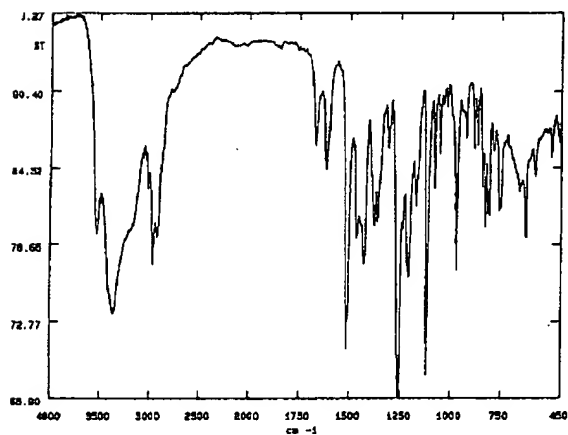
【図16】

図16.



【図17】

図17.



【図18】

図18.

